

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年2月28日 (28.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/16536 A1

(51) 国際特許分類: C11D 1/62, 3/37, 3/48

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06869

(22) 国際出願日: 2001年8月9日 (09.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-252284 2000年8月23日 (23.08.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 相原 伸 (AIHARA, Shin) [JP/JP]; 森井紀行 (MORII, Noriyuki) [JP/JP]

[JP/JP]. 佃 一訓 (TSUKUDA, Kazunori) [JP/JP]; 山田 浩之 (YAMADA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 古谷 錠, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: BACTERICIDAL ANTIFOULING DETERGENT FOR HARD SURFACE

(54) 発明の名称: 硬質表面用殺菌防汚洗浄剤

(57) Abstract: A bactericidal antifouling detergent for hard surfaces which comprises (a) a polymer which has a weight-average molecular weight of 1,000 to 6,000,000 and in which monomer units having at least one group selected among quaternary ammonium groups and tertiary amino groups account for 10 to 100 mol% of all the monomer units, (b) a bactericidal compound having a molecular weight lower than 1,000 and having a quaternary ammonium group, and (c) a surfactant, and in which the surfactant comprises an anionic surfactant (cA), the proportion of (cA) to (b) by weight does not exceed 1.0. The bactericidal antifouling detergent sterilizes hard surfaces and shows antifouling properties, i.e., prevents fouling substances from adhering thereto and enables fouling substances adherent thereto to be easily removed. When used in a whole house, especially when applied to the walls and floors of the kitchen, bathroom, toilet, washstand, etc. and to instruments and apparatuses placed therein, the detergent enables sterilization, prevention of fouling substance adhesion, and easy cleaning.

(57) 要約:

(a) 重量平均分子量が1,000～6,000,000であって、4級アンモニウム基及び3級アミノ基より選ばれた少なくとも1ヶの基を有するモノマー単位をその比率が全モノマー単位に対して10～100モル%含む重合体、(b) 分子量が1,000未満であって、4級アンモニウム基を有する殺菌性化合物、及び(c) 界面活性剤を含有し、界面活性剤として(cA) 陰イオン界面活性剤を含有する場合、(cA) / (b) が重量比率で、1.0を越えない硬質表面用殺菌防汚洗浄剤であって、硬質表面の殺菌、及び防汚性、すなわち汚れの付着の防止、及び付着した汚れを容易に除去することを可能にする硬質表面用の洗浄剤である。 住居内全般、特に台所や浴室、トイレ、洗面台などの、壁や床、器具、機器などに使用した際に、殺菌並びに汚れの付着防止及び易洗浄を可能にする。

WO 02/16536 A1

明細書

硬質表面用殺菌防汚洗浄剤

発明の属する技術分野

本発明は、硬質表面の殺菌、及び防汚性、すなわち汚れの付着の防止、及び付着した汚れを容易に除去することを可能にする硬質表面用の洗浄剤組成物に関する、住居内全般、特に台所や浴室、トイレ、洗面台などの、壁や床、器具、機器などに使用した際に、殺菌並びに汚れの付着防止及び易洗浄を可能にする硬質表面用殺菌防汚洗浄剤に関する。

従来の技術

生活場面では様々な場所で汚れが発生する。それらの汚れを除去するために各種の洗浄剤が開発され、その洗浄力を強化すべく検討がなされてきた。これら努力により、頑固な汚れを落とすための手段が多く提案されている。

また、このように汚れの除去性に優れた洗浄剤を開発する一方で、汚れを付きにくくする技術及び処理を施すことで付いた汚れを落とし易くする技術（以後防汚性とする）に関する技術も多く検討されており、洗浄剤として応用する技術が見出されている。例えば、特開平2-145697号公報には、特定構造のスルホベタイン型両性界面活性剤を配合する水洗トイレ用清浄剤が、特開平3-35097号公報には、スルホコハク酸ジエステルを含有する軟便付着防止性に優れ洗浄効果の高い水性トイレ用清浄剤が、特開平10-1697号公報には、特定の界面活性剤と水溶性溶剤を特定比率で配合する洗浄剤が記載されている。特に、特開平9-169995号公報には、処理後の硬質表面に対する水の接触角が30度以下となるような洗浄剤が優れた防汚性を示し、具体的に、防汚基剤として、アニオン界面活性剤と分子中に4級アンモニウム基を含む界面活性剤又は水溶性ポリマーとの組み合わせが挙げられている。

以上のように、従来から防汚性に関する技術は多く検討されてきている。しかしながら、従来の技術は、水垢や便等の付着による汚れの発生を中心に抑制するものであり、微生物やカビ由来の黒ずみに関する汚れについては不十分である。加えて最近では、生活環境の改善にともなって、目に見える汚れに加えて、衛生面での問題を懸念する人が増えてきており、殺菌に対する要求も高まってきている。

このような殺菌に関する考え方として殺菌剤の配合が提案される。しかしながら、家庭用に使用することが一般的である殺菌剤を前記洗浄剤に配合した場合、防汚性と殺菌性の両方の効果を相殺してしまい、満足できる殺菌性及び防汚性を達成することは極めて困難であった。

本発明の課題は、家庭で使用でき、トイレ、浴室、台所まわりなどの硬質表面の洗浄において、優れた洗浄力のみならず殺菌性と防汚性の両方を満足できる水準で付与できる剤を提供することにある。

本発明の開示

本発明は、(a) 重量平均分子量が1,000～6,000,000であって、4級アンモニウム基及び3級アミノ基より選ばれた少なくとも1ケの基を有するモノマー単位をその比率が全モノマー単位に対して10～100モル%含む重合体、(b) 分子量が1,000未満であって、4級アンモニウム基を有する殺菌性化合物、及び(c) 界面活性剤を含有し、界面活性剤として(c A) 陰イオン界面活性剤を含有する場合、(c A) / (b) が

重量比率で、1.0を越えない硬質表面用殺菌防汚洗浄剤である。

(a) 成分を0.01~30重量%、(b) 成分を0.001~30重量%、及び(c) 成分を0.01~50重量%含有することが好ましい。

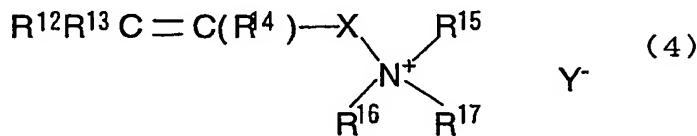
本発明は、上記組成物を硬質表面に適用することにより硬質表面を洗浄、殺菌そして硬質表面への汚れの付着を防止する方法と上記組成物を硬質表面を洗浄、殺菌そして硬質表面への汚れの付着を防止する用途を提供する。

発明の詳細な説明

本発明の(a)成分は、4級アンモニウム基及び/又は3級アミノ基を有するモノマー単位(以下、モノマー単位Aとする)を10~100モル%含有する重合体である。

モノマー単位Aは、4級アンモニウム基（複数であってもよい）を含有するモノマー（以下、モノマーAとする）を重合するか又は3級アミノ基（複数であってもよい）を含有するモノマー（以下、モノマーA'とする）を重合して得られるモノマー単位であってもよく、3級アミノ基を4級化して4級アンモニウム化したものであってもよい。

4級アンモニウム基を有するモノマーAの好ましい例として、即ち、モノマー単位Aが由来する例として、下記式(4)の化合物を挙げることができる。

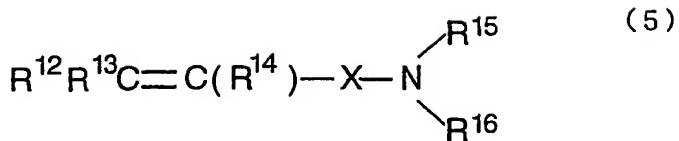


式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。Xは炭素数1～12のアルキレン基、 $-COOR^{18}-$ 、 $-CONHR^{18}-$ 、 $-OCOR^{18}-$ 、 $-R^{19}-OCO-R^{18}-$ から選ばれる基である。ここで R^{18} 、 R^{19} は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。 R^{15} は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $R^{12}R^{13}C=C(R^{14})-X-$ である。 R^{16} は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、 R^{17} はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基もしくは硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はベンジル基であり、 R^{17} がアルキル基、ヒドロキシアルキル基又はベンジル基の場合は、 Y^- は陰イオンを示す。

また、R¹⁷がカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、Y⁻は存在せず、R¹⁷中のこれらの基は陰イオンとなる。Y⁻の陰イオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオン、ヒドロキシイオンを挙げることができる。

これらの中でもアクリロイル（又はメタクリロイル）アミノアルキル（炭素数1～5）-N, N, N-トリアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩、アクリロイル（又はメタクリロイル）オキシアルキル（炭素数1～5）-N, N, N-トリアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩、N-(ω -アルケニル（炭素数3～10))-N, N, N-トリアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩、N, N-ジ(ω -アルケニル（炭素数3～10))-N, N-ジアルキル（炭素数1～3）4級アンモニウム塩が好ましく、特にジアリルジメチルアンモニウム塩が良好である。

3級アミノ基のモノマーA'の好ましい例として、即ち、モノマー単位A'が由来する化合物として、下記式(5)の化合物を挙げることができる



式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、前記記載と同じである。

これらの中でもN, N-ジアルキル(炭素数1~3)アミノアルキル(炭素数1~5)アクリレート(又はメタクリレート)、N, N-ジアルキル(炭素数1~3)アミノアルキル(炭素数1~5)アクリルアミド、N, N-ジ(ω-アルケニル(炭素数3~10))-N-メチルアミンが好ましく、ジアリルメチルアミンが特に好ましい。

モノマーA'を4級化する場合は、4級化剤としてメチルクロリド、メチルプロミド、ベンジルクロリド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、モノクロロ酢酸又はその塩、クロルスルホン酸又はその塩、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸又はその塩、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシジルエーテルを用いて行うことが好ましい。尚、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシジルエーテルを使用する場合は、予め硫酸、塩酸、炭素数1～12のカルボン酸、アリルスルホン酸などでモノマー単位を中和した後反応させることが好ましい。

本発明の(a)成分は、モノマー単位A(複数種であってもよい)からなる重合体のみならず、モノマー単位A(複数種であってもよい)と他のモノマー単位(以下、モノマー単位Bとする)とから構成された重合体であってもよい。(モノマーA'を使用する場合は、アミン型のモノマー単位を有していてもよい。)この場合、モノマー単位Aとモノマー単位B(複数種であってもよい)との配列様式は、ブロック、交互、周期、統計(ランダムを含む)、グラフト型の何れであってもよい。

モノマー単位Aとモノマー単位Bとから構成される重合体は、例えば、それぞれの前駆体モノマーを共重合することによって得ることができる。この場合、モノマー単位Bとしては、下記のモノマー群（i）～（v）から選ばれるモノマー由来のモノマー単位が好ましく、（i）～（iii）又は（v）記載のモノマー由来のモノマー単位がより好ましく、特に防汚効果の点から（i）、（ii）又は（v）のモノマー由来のモノマー単位が最も好ましい。

(i) アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩、リン酸モノ-ω-メタクリロイルオキシアルキル(炭素数1~12)から選ばれる陰イオン基含有化合物

(ii) アクリル(又はメタクリル)アミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N、N-ジメチルアクリル(又はメタクリル)アミド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

(iii) アクリル酸（又はメタクリル酸）アルキル（炭素数1～5）、アクリル酸（又はメタクリル酸）2-ヒドロキシエチル、アクリル酸（又はメタクリル酸）-N、N-ジメチルアミノアルキル（炭素数1～5）、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

(iv) エチレン、プロピレン、N-ブチレン、イソブチレン、N-ペンテン、イソプレン、2-メチル-1-ブテン、N-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、スチレン、ピニルトル

エン、 α -メチルスチレン、アリルアミン、N, N-ジアリルアミン、N, N-ジアリル-N-アルキル(炭素数1~5)アミン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、2-ピニルピリジン、4-ピニルピリジンから選ばれる化合物

(v) 二酸化硫黄。

モノマー単位Aとモノマー単位Bを有する重合体は前記のような共重合による合成方法の他、モノマー単位Aを含む重合体に前記(i)~(v)のモノマー、特に好ましくは前記(i)、(ii)のモノマーをグラフト重合して得てもよいし、前記(i)~(v)のモノマーを含む重合体に前記一般式(4)のモノマーをグラフト重合して得てもよいし、前記(i)~(v)のモノマーを含む重合体、特に好ましくは前記(i)、(ii)のモノマーを含む重合体に前記一般式(5)のモノマーをグラフト重合した後、これを4級化してもよい。

本発明のモノマー単位Bで最も好ましいものは、カルボン酸基、スルホン酸基から選ばれる1つ以上の基を有する[但し4級アンモニウム基を有さない]モノマー、すなわち前記(i)のモノマー由来のモノマー単位(以下モノマー単位B'とする)である。

本発明の(a)成分を構成する重合体はいかなる重合法によって得てもよいが、ラジカル重合法が特に好ましく、塊状、溶液、又は乳化系にてこれを行なうことができる。ラジカル重合は加熱によりこれを開始してもよいが、開始剤として、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、などのアゾ系開始剤、過酸化水素及び、過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過安息香酸などの有機過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素-F³⁺などのレドックス開始剤、など既存のラジカル開始剤を用いてもよいし、光増感剤の存在/又は非存在下での光照射や、放射線照射により重合を開始させてもよい。

本発明の(a)成分は、モノマー単位Aの单一重合体並びにモノマー単位A及びモノマー単位Bのコポリマーから選ばれる重合体の複数種の混合物であってもよい。

本発明の(a)成分における、より好ましい構成は、モノマー単位Aとモノマー単位B'の合計が全モノマー単位に対して50~100モル%のものであり、最も好ましくはモノマー単位A、B'のモル比が、モノマー単位A/[モノマー単位A+モノマー単位B']=0.3~0.99のものであり、特には0.4~0.99ものである。

本発明の(a)成分は本発明の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤の殺菌性、防汚性を著しく阻害しない限りにおいて、重合体Aを含有しない他の水溶性重合体を含有していてもよい。

本発明の(a)成分は重量平均分子量が1,000~6,000,000、好ましくは10,000~6,000,000、特に好ましくは100,000~6,000,000であり、この重量平均分子量はアセトニトリルと水の混合溶媒(リン酸緩衝液)を展開溶媒とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリエチレングリコールを標準物質として求めたものである。

(a)成分は本発明の殺菌防汚洗浄剤中に好ましくは0.01~30重量%であり、詳しくはトリガーやエアゾールなどの噴霧装置や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(a)成分の濃度は0.01~10重量%、より好ましくは0.02~5重量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量な洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、1~30重量%、より好ましくは2~20重量%含有される。なおタンク内の(a)成分の濃度は0.1~10ppmが好ましい。

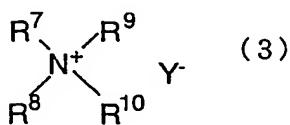
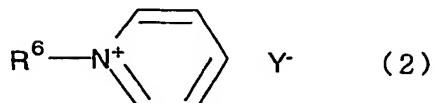
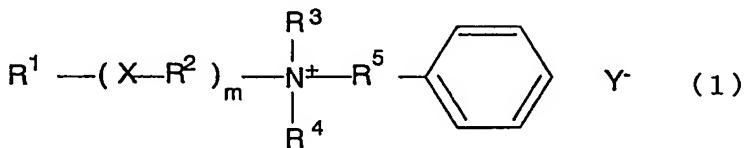
本発明の (b) 成分は、分子量が 1000 未満、好ましくは 500 以下の少なくとも 1 つの 4 級アンモニウム基を有する殺菌性化合物である。本発明でいう殺菌性化合物とは、下記方法により測定されるコロニー数が 10 以下の性質を示す化合物のことをいう。

＜殺菌性化合物測定方法＞

供試菌として大腸菌 (Escherichia coli : IFO 3972) と黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus : IFO 12732) を用いる。IFO 3972 と IFO 12732 は日本国大阪市淀川区十三本町二町目 17 番 8.5 号在の財団法人発酵研究所 Institute for Fermentation, Osaka に寄託され、分譲できる。

試験化合物 [(b) 成分] の 1 重量% 水溶液を調製し、該水溶液 2 ml 中に $10^8 \sim 10^9$ 個の細菌浮遊液 50 μ l を加えよく混合した後、5 分間放置する。放置後、この混合液を 0.1 ml 採取して 0.9 ml の L P 希釀液中に加えて十分混合し、前記化合物の菌への影響を低下させ、次いでこの混合液を SCDLP 寒天培地上に塗布し、大腸菌は 37 °C で 24 時間、黄色ブドウ球菌は 37 °C で 48 時間培養する。培養後の生育したコロニー数を数える。なお殺菌試験は同じ化合物についてそれぞれ同時に 5 回ずつ行う (5 回 \times 3)。この実験結果において、大腸菌及び黄色ブドウ球菌の両方のコロニー数が 10 以下となるものを殺菌性ありとする。なお、前記規定以外の実験条件の詳細は、防菌防黴ハンドブック (日本防菌防黴学会編、技報堂出版) の p 686 に記載されている浮遊試験法 (定量的検査法) に従う。

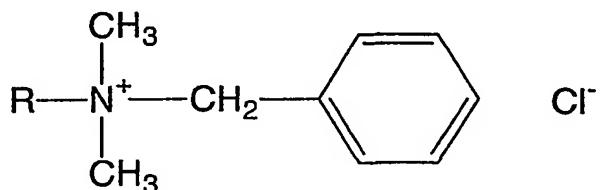
(b) 成分となる分子量 1000 未満の殺菌性化合物としては、下記式 (1) ~ (3) で示される化合物が好ましく、それらのうち特に水溶性のものが好ましい。ここで水溶性とは 20 °C の水 1 L に溶解する量が 1 g 以上であることを指す。



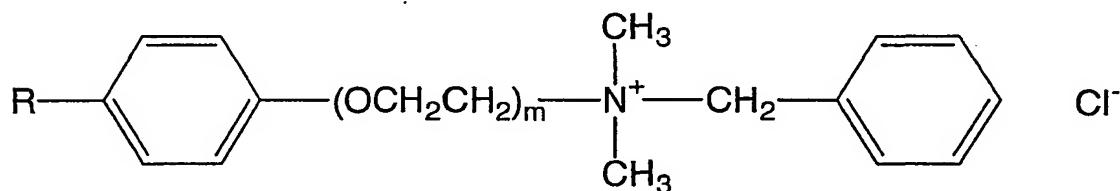
式中、R¹ 及び R⁶ は、それぞれ独立して炭素数 6 ~ 18、好ましくは 8 ~ 16 のアルキル基又はアルケニル基、好ましくはアルキル基であり、R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。X は芳香環又は -COO-、-CONH-、-OCO-、-NHCO- から選ばれるエステル基あるいはアミド基であり、R² は、X がエステル基又はアミド基である場合には水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、X が芳香環の場合には、水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基又は -(O-R¹¹)_k- である。ここで R¹¹ はエチレン基又はプロピレン基、好ましくはエチレン基であり、k は平均 1 ~ 10、好ましくは平均 1 ~ 5 の数で

ある。R⁵は炭素数1～3のアルキレン基である。R⁷～R¹⁰はこれらの内1つ以上、好ましくは1つ又は2つが炭素数8～18、好ましくは8～14、より好ましくは8～12のアルキル基であり、残りが炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。また、mは0又は1の数である。さらにY⁻は、陰イオンであり、特にハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されてもよい芳香族スルホン酸イオンが好ましい。

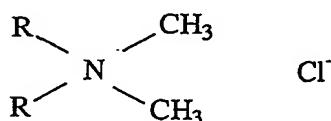
より好ましい(b)成分は上記一般式(1)又は(3)の化合物であり、最も好ましくは下記の一般式の化合物である。



式中、Rは炭素数8～16のアルキル基を示す。



式中、Rは分岐してもよい炭素数6～12のアルキル基、mは平均1～5の数を示す。



式中、2つのRは異なっていてもよい炭素数8～12のアルキル基を示す。

(b)成分は本発明の殺菌防汚洗浄剤中に好ましくは0.001～30重量%、詳しくはトリガーやエアゾールなどの噴霧装置や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(b)成分の濃度は0.001～5重量%、より好ましくは0.005～2重量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量な洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、0.1～30重量%、より好ましくは1～20重量%含有される。なおタンク内の(b)成分の濃度は0.01～10ppmが好ましい。

本発明において、充分な防汚性を保った上で、殺菌効果を得るために(a)成分/(b)成分は重量比で30/1～1/50が好ましく、20/1～1/20がより好ましく、10/1～1/10が最も好ましい。

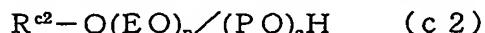
本発明の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤は、更に(c)として(b)成分以外の界面活性剤(以下、(c)成分という)を含有する。界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、両性

界面活性剤、陰イオン界面活性剤から選ばれる1種以上の界面活性剤を添加することが好ましい。

非イオン界面活性剤としては、下記式(c1)～式(c3)の化合物が挙げられる。



〔式中、 R^{c1} は平均炭素数10～20、好ましくは10～18の一級の直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基又は二級のアルキル基である。EOはエチレンオキサイドであり、nは平均付加モル数として5～20である。〕



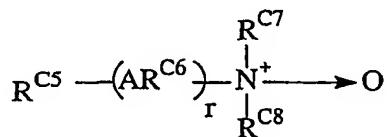
〔式中、 R^{c2} は平均炭素数10～20、好ましくは10～18の一級のアルキル基である。EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドを示す。k及びlは平均付加モル数であり、pは5～15、qは1～5である。EOとPOはランダム付加又はEOを付加した後、POを付加してもよく、またその逆のようなブロック付加体でもよい。また、ブロック付加体は3つ以上のブロックであってもよい。〕



〔式中、 R^{c3} は直鎖又は分岐鎖の炭素数8～18のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数8～18のアルキル基を有するアルキルフェニル基、 R^{c4} は炭素数2～4のアルキレン基、Gは炭素数5又は6の還元糖に由来する残基好ましくはグルコース残基であり、xは平均値0～6の数、yは平均値1～10の数を示す。〕

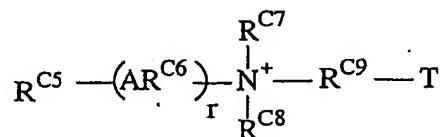
両性界面活性剤としては下記一般式(c4)で表されるアミンオキシド及び一般式(c5)で表されるベタインを挙げることができる。

(c4)



式中、 R^{c5} は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{c6} は炭素数1～5のアルキレン基である。 R^{c7} 、 R^{c8} は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。Aは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ から選ばれる基であり、rは0又は1の数である。

(c5)



式中、 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 、 R^{c8} 、A及びrは前記一般式(c4)記載のものと同じである。 R^{c9} は水酸基で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキレン基であり、Tは $-OSO_3-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_3-$ から選ばれる陰イオン基である。rは0又は1の数である。〕

陰イオン界面活性剤としてはアルキル基の炭素数8～18のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩

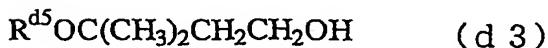
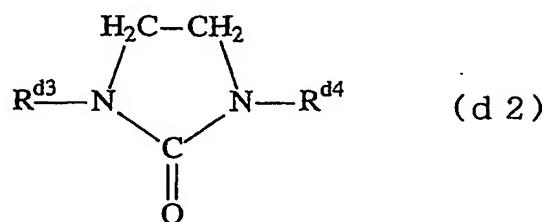
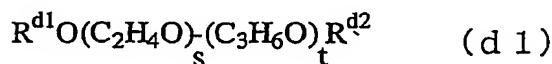
等を挙げることができる。

本発明では特に前記式 (c 3)、(c 4) 及び (c 5) から選ばれる界面活性剤の一種以上を配合することが、防汚効果を損なうことなく優れた洗浄性を得る上で好ましい。(c) 成分の界面活性剤の配合量は、殺菌及び防汚効果を損なうことなく十分な洗浄力や起泡力を得るために好ましくは 0.01 重量%以上、50 重量%未満、より好ましくは 0.1 重量%以上であり、特に好ましくは 0.1~30 重量%である。

但し、陰イオン界面活性剤 [以下 (c A) とする] は、殺菌性及び防汚性を低下させるため、影響のない量で配合されるべきであり、(c A) を含有する場合、(c A) / (b) が重量比率で、1.0 越えない量、好ましくは 0.75 を越えない量で配合しなければならない。この範囲を越えると、防汚及び殺菌効果の両方を得ることはできない。

(c) 成分は本発明の殺菌防汚洗浄剤中に好ましくは 0.1~30 重量%であり、詳しくはトリガーやエアゾールなどの噴霧装置や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を直接洗浄するような場合は、(c) 成分の濃度は 0.1~20 重量%、より好ましくは 0.2~10 重量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量な洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、0.5~30 重量%、より好ましくは 1~30 重量%含有される。なおトイレのタンク内の (c) 成分の濃度は 0.1~20 ppm が好ましい。

本発明では、任意成分の成分として、有機汚れに対する洗浄力向上の目的で水溶性溶剤 [以下 (d) 成分とする] を配合することが好ましく、[1] 炭素数 1~5 の 1 価アルコール、[2] 炭素数 4~12 の多価アルコール、[3] 下記の一般式 (d 1) で表される化合物、[4] 下記の一般式 (d 2) で表される化合物及び [5] 下記の一般式 (d 3) で表される化合物から選ばれる一種以上が好ましい。



式中、R^{d1} 及び R^{d2} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1~8 のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示すが、R^{d1} 及び R^{d2} の双方が水素原子となる場合を除く。s 及び t は、それぞれ独立して、0~10 の数を示すが、s 及び t の双方が 0 である場合を除く。R^{d3} 及び R^{d4} は炭素数 1~3 のアルキル基を示す。R^{d5} は炭素数 1~3 のアルキル基を

示す。

[1] の炭素数 2～5 の 1 値アルコールとしては、一般的にエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。これらの低級アルコールを配合することにより低温における系の安定性を更に向上させることができる。

[2] の炭素数 4～12 の多価アルコールとしては、イソブレンジリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペントンジオール、1, 5-ペントンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレンジリコール、プロピレンジリコール、ジエチレンジリコール、ジプロピレンジリコール、グリセリンの他、アルキル基の炭素数が3～8 のモノアルキルグリセリルエーテル等が挙げられる。

[3] の化合物は、一般式 (d1) において、R^{d1}、R^{d2} がアルキル基である場合の炭素数は1～4 が特に好ましい。また、一般式 (d1) 中、エチレンオキサイド (以下、EO という) 及びプロピレンオキサイド (以下、PO という) の平均付加モル数の s 及び t は、それぞれ 0～10 の数であるが、EO と PO の付加順序は特に限定されず、ランダム付加したものであってもよい。[3] の化合物の具体例としては、エチレンジリコールモノブチルエーテル、ジプロピレンジリコールジメチルエーテル、ジエチレンジリコールモノエチルエーテル、ジエチレンジリコールモノブチルエーテル、プロピレンジリコールモノメチルエーテル、プロピレンジリコールモノプロピルエーテル、プロピレンジリコールモノブチルエーテル、プロピレンジリコールモノエチルエーテル、プロピレンジリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン (平均付加モル数=2～3) ポリオキシプロピレン (平均付加モル数=2～3) グリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン (平均付加モル数=1～4) グリコールフェニルエーテル、フェニルカルビトール、フェニルセロソルブ、ベンジルカルビトール等が挙げられる。このうち、洗浄力及び使用感の点から、プロピレンジリコールモノメチルエーテル、ジエチレンジリコールモノブチルエーテル、ポリオキシエチレン (平均付加モル数=1～4) グリコールフェニルエーテルが好ましい。

また、[4] の化合物としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノンが好適なものとして例示され、[5] の化合物としては3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-エトキシ-3-メチルブタノール等が好ましい。

これらのなかでも基材に対する損傷性の点から [1]、[2] 及び [3] の化合物から選ばれる水溶性溶剤が好ましく、特にエタノール、イソプロピルアルコール、エチレンジリコール、プロピレンジリコール、ジエチレンジリコール、ジプロピレンジリコール、グリセリン、イソブレンジリコール、プロピレンジリコールモノメチルエーテル、プロピレンジリコールモノエチルエーテル、プロピレンジリコールモノブチルエーテル及びアルキル基の炭素数が3～8 のモノアルキルグリセリルエーテルから選ばれる水溶性溶剤が好ましい。

(d) 成分は本発明の殺菌防汚洗浄剤中に好ましくは 0.1～50 重量% であり、詳しくはトリガーやエアゾールなどの噴霧装置や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(d) 成分の濃度は 0.1～20 重量%，より好ましくは 0.5～10 重量% であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量な洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、1～50 重量%，より好ましくは 5～30 重量% 含有される。なおトイレのタンク内の (d) 成分の濃度は 0.01～20 ppm が好ましい。

本発明では無機汚れを溶解し、洗浄力及び殺菌効果を向上させる目的で、さらに (e)

成分として、キレート剤を配合することが好ましい。キレート剤としては（1）トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸及びこれらのアルカリ金属塩、（2）エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシイミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、（3）アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペントメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸のN-オキサイド及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、（4）アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるモノマーの單一重合体又は共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリ α -ヒドロキアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、（5）クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸から選ばれる多価カルボン酸及びそれらのアルカリ金属塩から選ばれる1種以上、（6）アルキルグリシン-N, N-ジ酢酸、アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、セリン-N, N-ジ酢酸、グルタミン酸二酢酸、エチレンジアミンジコハク酸又はこれらの塩が好ましく、特に（2）、（3）、（5）の化合物が好ましい。

（e）成分は本発明の殺菌防汚洗浄剤中に好ましくは0.1～20重量%であり、詳しくはトリガーやエアゾールなどの噴霧装置や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、（e）成分の濃度は0.1～10重量%、より好ましくは0.3～7重量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量な洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、1～20重量%、より好ましくは2～20重量%含有される。なおトイレのタンク内の（e）成分の濃度は0.01～20 ppmが好ましい。

本発明は、pHを調整する場合にpH調整剤を使用してもよい。pH調整剤としては塩酸や硫酸など無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩など、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いても構わない。また、これらの酸剤とアルカリ剤を組み合わせて緩衝剤系として用いても構わない。

本発明の硬表面用殺菌防汚洗浄剤は、上記のpH調整剤により、20℃におけるpHが2～12になるように調整することが好ましく、特にpH3～11になるようにすることが防汚効果の点から好ましい。

本発明では使用時の付着性を持たせ使いやすさ向上の目的で、水溶性高分子の1種以上を添加することが出来る。水溶性高分子としては特に限定されるものではないが、特開平8-209194号公報6頁10欄～7頁11欄に記載の水溶性高分子から選ばれる1種以上が好ましい。

本発明の硬表面用殺菌防汚洗浄剤には、上記成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で通常の洗浄剤に配合されている添加剤、例えば香料、抗菌剤、粘度調整剤、顔料、染料、懸濁剤などを添加することができる。また、使用時の起泡性を高める目的で、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、アルケニルコハク酸及びこれらのアルカリ金属塩などの起泡助剤から選ばれる1種以上を添加することが出来る。

本発明を使用する際には、（a）成分の重合体と（b）成分の殺菌化合物とを、溶媒中に一剤として溶解または分散させても、任意成分との組み合わせによる、任意の剤数にして

も構わない。また、任意成分を組み合わせることにより、水などの溶媒に対して、直ちに溶解する、あるいは徐放性を付与した、一剤以上の粉末や錠剤の形状で用いても構わない。さらに、(a) 成分と (b) 成分、あるいは任意成分のいずれかが液状で他方が粉末などの固体状で用いることもできる。

本発明の殺菌防汚洗浄剤の使用時の形態は、特に問わないが、(a) 成分、(b) 成分及び任意成分を含有し残部が水の液体組成物であることが好ましく、オートクリーナーとして用いる場合は、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸ジエステル、脂肪酸、又は塩等の凝固剤を用いて固体状もしくはゲル状の組成物としてもよい。水の含有量は液体組成物又はゲル状組成物の場合は好ましくは 10 ~ 98 重量%、より好ましくは 20 ~ 95 重量% である。 固体状組成物の場合は好ましくは 30 % 以下、より好ましくは 20 % 以下である。

実施例

<実施例 1>

表 1 に示す組成の殺菌防汚洗浄剤を調製し、その防汚性及び殺菌性について下記の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

<防汚性の評価>

(1) 易洗浄性

殺菌防汚剤 1 mL を、面積 10 cm² の陶器タイル表面に塗布し、5 分間放置した後、水 200 mL を 45° の角度で流速 25 mL / 秒の割合で流し、乾燥させることを 5 回繰り返して行った後、陶器タイル表面にスポット状にオレイン酸を 0.5 g 滴下する。オレイン酸を滴下した陶器タイルを、オレイン酸が流れないよう、水槽の底に静置し、陶器タイルに直接水がかからないよう、静かに水槽中に水を満たしていく。その際のオレイン酸が陶器タイル表面から除去される面積の割合を判定し、次の 5 段階で評価した。なお、汚れ落ちの % はモデル汚染板 5 枚の平均値を採用した。

5 : 汚れ落ちが 80 % 以上である

4 : 汚れ落ちが 60 % 以上 80 % 未満である

3 : 汚れ落ちが 40 % 以上 60 % 未満である

2 : 汚れ落ちが 20 % 以上 40 % 未満である

1 : 汚れ落ちが 20 % 未満である。

(2) 汚れ付着防止性

市販の便器 (C730B、東陶機器 (株) 製) を用い、汚れの付きにくさの評価を行った。即ち組成物で便器を洗浄し、1 週間放置した際の汚れの付きにくさを、以下の基準を基に肉眼で測定した。

(評価基準)

◎ : 汚れが付いていない。

○ : 汚れが僅かに付いている。

△ : 汚れが少し付いている。

× : 汚れがかなり付いている。

<殺菌性評価>

供試菌として大腸菌 (Escherichia coli : IFO 3972) と黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus : IFO 12732) を用いた。

殺菌性試験は、表 1 に示す殺菌防汚剤 2 mL 中に 10^8 ~ 10^9 個の細菌浮遊液 50 μ L を加えよく混合した後、放置時間を 5 分とした時の殺菌性を調べた。放置後、その混合液を

0. 1m l 採取して 0. 9m l の L P 希釀液中に加えて十分混合し、洗浄液の菌への影響を低下させ、次いでこの混合液を S C D L P 寒天培地上に塗布し、大腸菌は 37℃で 24 時間、黄色ブドウ球菌は 37℃で 48 時間培養する。培養後の生育したコロニー数を数える。なお殺菌試験は、同じ殺菌防汚剤について、各放置時間毎にそれぞれ 5 つの試験区により行ない、以下の評点で殺菌性を評価した。

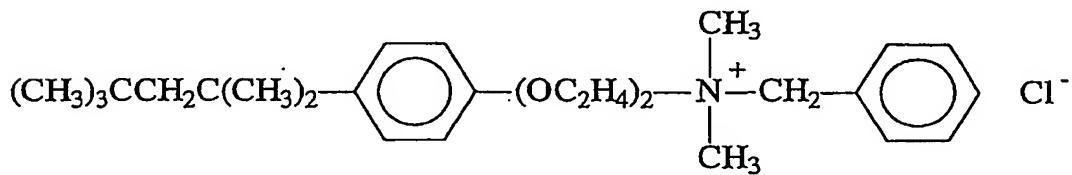
なお、前記規定以外の実験条件の詳細は、防菌防黴ハンドブック（日本防菌防黴学会編、技報堂出版）の p 686 に記載されている浮遊試験法（定量的検査法）に従う。

○：放置時間が 5 分でのコロニー数が 10^4 以下になる。

×：放置時間が 5 分でのコロニー数が 10^4 を超える

表中の成分は次の通りである。

- ・重合体B：マーコート 550 [塩化ジアリルジメチルアンモニウムとアクリルアミド（モル比 30/70）共重合体（C a l g o n 社製、重量平均分子量 500 万、ゲルバーミエーションクロマトグラムにより測定、ポリエチレングリコールを標準として使用）]
- ・重合体A：マーコート 100 [塩化ジアリルジメチルアンモニウムのホモポリマー（C a l g o n 社製、重量平均分子量 40 万、ゲルバーミエーションクロマトグラムで測定、ポリエチレングリコールを標準として使用）]
- ・重合体C：マーコート 280、C a l g o n 社製、塩化ジアリルジメチルアンモニウムとアクリル酸の共重合体
- ・重合体D：アクリル酸 3. 59 g、水 280 g、35% 塩酸水溶液 32 m l の溶液に N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリル酸アミド 76. 41 g を冷却下添加し中和した溶液を 70℃まで加熱し、窒素雰囲気下で重合開始剤（和光純薬製 V-50）を滴下した。熟成後冷却し、有効分 18% の重合体を得た。重量平均分子量 40 万、モノマー（a）/〔モノマー（a）+モノマー（b）〕 = 0. 9（モル比）
- ・殺菌性化合物A：サニゾールC [ココアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド（花王（株）製）]
- ・殺菌性化合物B：コータミンD 10P [ジデシルジメチルアンモニウムクロリド（花王（株）製）]
- ・殺菌性化合物C：塩化ベンゼトニウム [和光試薬、下記構造のカチオン化合物]



- ・殺菌性化合物D：塩化オクチルジメチルベンザルゴニウム
- ・AO：アンヒトール 20N [ラウリルジメチルアミンオキシド（花王（株）製）]
- ・AG：アルキルグルコシド（直鎖アルキル基の炭素数が 12 と 14 の混合物、糖平均縮合度 1. 2 [縮合度 1 と 2 の混合物]）
- ・ES：EO 平均付加モル数が 2. 2 モルのポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸
- ・ベタイン：N-ラウロイルアミノプロピル-N, N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン

- E D T A - 4 N a : エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩
- pH調整剤 : 塩酸及び／又は水酸化ナトリウム (何れも水溶液で用いる)

<実施例2>

表2に示すトイレ用オートクリーナー組成物を調整し、カッコ内の数値 (ppm) になるようにスポットでトイレタンク内に投入し、フラッシュを行った際の防汚性について下記の方法で評価した。結果を表2に示す。

<防汚性の評価>

(1) 易洗浄性

フラッシュを10回行った後の便器 (C730B、東陶機器(株)製) を用いオレイン酸0.5gをスポット状に5ヵ所滴下し、フラッシュをした後のオレイン酸が除去される面積の割合を判定し、次の5段階で評価した。なお、汚れ落ちの評価は5回の平均値を採用した。

(評価基準は表1と同様)

(2) 汚れ付着防止性

市販の便器 (C730B、東陶機器(株)製) を用い、汚れの付きにくさの評価を行った。即ち組成物で便器を洗浄し、1週間放置した際の汚れの付きにくさを、以下の基準を基に肉眼で測定した。

(評価基準)

- ◎ : 汚れが付いていない。
- : 汚れが僅かに付いている。
- △ : 汚れが少し付いている。
- × : 汚れがかなり付いている。

(3) 細菌の発育抑制効果

表2のカッコ内の濃度に調整した組成物2mlに10⁴cfu/mlに調整したStaphylococcus aureusの懸濁液0.05mlとSCD培地0.1mlを加えよく拡販し、37℃で18時間静置し、以下のような式で静菌活性値を求めた。

なお、ブランクとしては滅菌水を用いた。

静菌活性値 = log (ブランクの培養後の生菌数) - log (評価サンプル培養後の生菌数)

<評価>

- : 静菌活性値 : 0より大きい
- × : 静菌活性値 : 0以下

		配合例																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	重合体A	0.1	0.3	1	3																
	重合体B			0.1	0.3	1	3														
(a)成分	重合体C									0.1	0.3	1	1	1	1	1	1	3			
	重合体D																		0.1	1	1.5
	殺菌性化合物A	0.01				0.1	0.3	1	0.05			0.1							0.1	0.05	
	殺菌性化合物B	0.3				0.3															
(b)成分	殺菌性化合物C				1																
	殺菌性化合物D									0.1	0.3	0.5	1	1	0.5	1	1		1	2	
	AO	1		1	1	1	1	2	1							1					1
	AG	1	3	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	3	1	1	1	1.5	1	0.5
(c)成分	ベタイン	1	1	1					1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1	0.5
	ES			0.5					0.5							0.3					0.5
	エタノール	3	3	5	3	3	3	2	5			5	5	5	2	5	5	5	5	5	2
(d)成分	プロピレングリコール	3		5		5		3								3			5	3	
	プロピレングリコールモノメチルエーテル																				
(e)成分	クエン酸	2	2	2	5	1	1	1	2	2			4	2	2	2	5	2	2		
	EDTA-4Na	3	3	3						2	2		5		2	2	2	3	3	3	3
	イオン交換水																				
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH	7	7	11	3	7	7	7	7	7	7	7	7	3	10	7	7	3	6	6	
	易洗浄性	4.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	4.8	5.0	5.0	5.0	4.6	4.6	5.0	4.2	4.2	5.0	5.0	5.0	
	汚染付着防止性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	殺菌性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		比較配合例						
		1	2	3	4	5	6	7
(a)成分	重合体A			1				
	重合体B	1						
	重合体C		1					
(b)成分	重合体D						1	
	殺菌性化合物A			0.1				
	殺菌性化合物B			0.3				
(c)成分	殺菌性化合物C							
	殺菌性化合物D		1					
	AO					1		
(d)成分	AG				1.5	1	1	
	ベタイン		1		0.5	1	1	
	ES		0.5	3				
(e)成分	エタノール				5	5		
	ブロビレングリコール	5	5	5	5	5		
	ブロビレングリコールモノチルエーテル							
	クエン酸		1	1	2	2	2	
	EDTA-4Na				2	3	5	2
	イオン交換水							
	合計	100	100	100	100	100	100	100
	pH	7	7	7	7	7	7	7
	易洗浄性	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.4	
	汚れ付着防止性	△	×	△	×	×	×	×
	殺菌性	×	×	×	○	○	×	×

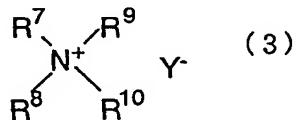
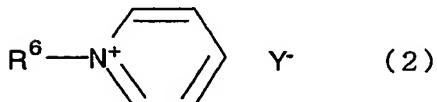
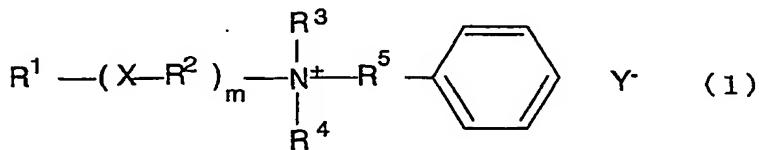
表2

			配合例			比較配合例
			21	22	23	
殺菌防汚洗淨剤	配合成分 (重量%)	(a)成分	マーコート280重合体C 3(1)	5(5)		
		アトループD			10(10)	
	(b)成分	サニゾールC殺菌A 3(1)			5(5)	
		コータミンD10P B		5(5)		
	(c)成分	AO 10(3.3)	10(10)	20(20)		
		AG	10(10)			10(10)
		イオン交換水 合計	残部 100	残部 100	残部 100	残部 100
	pH(20°C)		7	7	7	7
	易洗浄性		5.0	5.0	5.0	2.0
	汚れ付着防止性		○	◎	◎	×
	細菌の発育抑制効果		○	○	○	×

請求の範囲

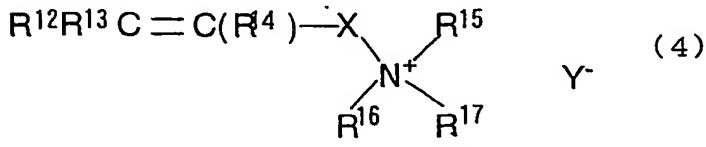
1. (a) 重量平均分子量が1,000~6,000,000であって、4級アンモニウム基及び3級アミノ基より選ばれた少なくとも1ヶの基を有するモノマー単位をその比率が全モノマー単位に対して10~100モル%含む重合体、(b) 分子量が1,000未満であって、4級アンモニウム基を有する殺菌性化合物、及び(c) 界面活性剤を含有し、界面活性剤として(c A) 陰イオン界面活性剤を含有する場合、(c A) / (b) が重量比率で、1.0を越えない硬質表面用殺菌防汚洗浄剤。

2. (b) が下記式(1)~(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の殺菌性化合物である請求項1記載の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤。



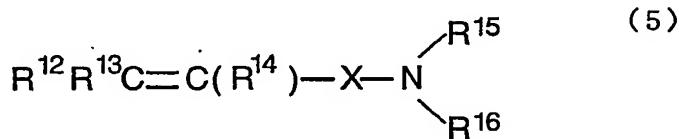
(式中、R¹及びR⁶は、それぞれ独立して炭素数6~18のアルキル基又はアルケニル基であり、R³及びR⁴は、それぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。Xは芳香環又は-COO-、-CONH-、-OCOO-、-NHC(O)-から選ばれるエステル基あるいはアミド基であり、R²は、Xがエステル基又はアミド基である場合には水酸基で置換されていてもよい炭素数1~6のアルキレン基であり、Xが芳香環の場合には、水酸基で置換されていてもよい炭素数1~6のアルキレン基又は-(O-R¹¹)_k-である。ここでR¹¹はエチレン基又はプロピレン基であり、kは平均1~10の数である。R⁵は炭素数1~3のアルキレン基である。R⁷~R¹⁰はこれらの内1つ以上が炭素数8~18のアルキル基であり、残りが炭素数1~3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。また、mは0又は1の数である。さらにY-は、陰イオンである。)

3. (a) の4級アンモニウム基を有するモノマー単位が下記式(4)の化合物に由来する請求項1記載の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤。



〔式中、R¹²、R¹³、R¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。Xは炭素数1～12のアルキレン基、-COOR¹⁸-、-CONHR¹⁸-、-OCOR¹⁸-、-R¹⁹-OCO-R¹⁸-から選ばれる基である。ここでR¹⁸、R¹⁹は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。R¹⁵は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又はR¹²R¹³C=C(R¹⁴)-X-である。R¹⁶は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、R¹⁷はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、又はベンジル基であり、R¹⁷がアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はベンジル基の場合は、Y⁻は陰イオンを示す。〕

4. (a) の3級アミノ基を有するモノマー単位が下記式(5)で示される化合物に由来する請求項1記載の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤。



〔式中、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、前記記載と同じ。〕

5. (a) 成分の重合体が4級アンモニウム基及び3級アミノ基より選ばれた少なくとも1ヶの基を有するモノマー単位A及びカルボン酸基およびスルホン酸基から選ばれた少なくとも1つの基を有する〔但し4級アンモニウム基を有さない〕モノマー単位B'を含み、かつモノマー単位AとB'の合計が全モノマー単位に対して50～100モル%を占める重合体である請求項1記載の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤。

6. (a) 成分を0.01～30重量%、(b) 成分を0.001～30重量%及び(c) 成分を0.01～50重量%含有する請求項1記載の硬質表面用殺菌防汚洗浄剤。

7. 請求項1に記載した組成物を硬質表面に適用することにより硬質表面を洗浄し殺菌し、そして硬質表面への汚れの付着を防止する方法。

8. 請求項1に記載した組成物を硬質表面を洗浄し、殺菌しそして硬質表面への汚れの付着を防止する用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C11D 1/62, C11D 3/37, C11D 3/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C11D 1/00-19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 342997 A2 (Unilever PLC), 23 November, 1989 (23.11.89), abstract; Claims 1 to 2; page 2, lines 3 to 8; page 3, lines 25 to 39; page 3, lines 40 to 58; page 4, line 38 to page 5, line 20, (example 1); page 6, line 64 to page 7, line 30 & JP 2-18499 A Claims 1 to 2; page 2, upper left column, lines 3 to 11; page 4, upper right column, line 8 to page 4, lower right column, line 3; page 4, lower right column, line 4 to page 5, upper right column, line 7; page 6, lower left column, line 5 to page 7, upper left column, line 4, (working example 1); page 8, upper right column, line 1 to page 8, lower right column, line 9	1-8 1-8
Y	JP 9-169995 A (Kao Corporation), 30 June, 1997 (30.06.97), abstract; Claims 5, 12; page 3, column 4, Par. No. [0011]; page 4, column 5, Par. No. [0014]; (Cited in the present application) (Family: none)	1-8 1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2001 (12.11.01)Date of mailing of the international search report
20 November, 2001 (20.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 91/00332 A (Unilever PLC), 10 January, 1991 (10.01.91), abstract; Claims 1, 3 to 4; page 1, lines 3 to 6; page 11, lines 9 to 36; page 19, line 4 to page 20, line 32 & JP 4-504278 A Claims 1, 3 to 4; page 2, upper right column, lines 3 to 8; page 5, upper right column, lines 5 to 18; page 7, upper right column, line 16 to page 7, lower right column, line 19 & EP 479826 A1	1-8
Y	EP 311343 A2 (The Procter & Gamble Company), 12 April, 1989 (12.04.89), abstract; Claims 8 to 9; page 4, lines 55 to 57 & US 4985170 A & GB 8723776 A	1-8
Y	US 4014808 A (Tennant Company), 29 March, 1977 (29.03.77), abstract; Claims; examples 1 to 10, 12 & JP 50-22813 A Claims; page 1, lower right column, lines 10 to 13; Working examples 1 to 10, 12	1-8
Y	JP 10-195498 A (Lion Corporation), 28 July, 1998 (28.07.98), abstract; Claims; page 2, column 1, Par. No. [0002]; page 3, column 3, Par. Nos. [0013] to [0014]; page 4, column 5, Par. Nos. [0024] to [0025]; page 4, columns 5 to 6, Par. No. [0027]; pages 5 to 6, Par. Nos. [0032] to [0037] (Family: none)	1-8
Y	WO 98/42815 A1 (Unilever PLC), 01 October, 1998 (01.10.98), abstract; Claims; page 9, lines 1 to 29; examples 1 to 10 & JP 2001-518101 A abstract; Claims; page 10, line 7 to page 11, line 4; working examples 1 to 10 & US 5858939 A & EP 970180 A1	1-8
Y	WO 00/22077 A1 (The Procter & Gamble Company), 20 April, 2000 (20.04.00), abstract; page 20, examples 20 to 23 & EP 1121407 A1	1-8
Y	WO 99/14308 A1 (Bogacka, Izabella), 25 March, 1999 (25.03.99), abstract; page 1, lines 2 to 12; page 4, example 1, (Family: none)	1-8
Y	JP 7-233394 A (Kao Corporation), 05 September, 1995 (05.09.95), abstract; Claims; page 6; table 1 (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-140491 A (Kao Corporation), 25 May, 1999 (25.05.99), abstract; Claim 4; page 2, column 1, Par. No. [0001]; page 3, column 3, Par. No. [0014]; page 3, column 4, Par. No. [0019]; working examples 1 to 3 (Family: none)	1-8
PY	WO 01/42415 A1 (Unilever PLC), 14 June, 2001 (14.06.01), abstract; Claim 12; page 1, lines 7 to 15; page 19, pages 10 to 20, last line; page 21, lines 28 to 30; page 33, lines 11 to 30 (Family: none)	1-8
A	JP 2-145697 A (Kao Corporation), 05 June, 1990 (05.06.90), (Cited in the present application) (Family: none)	1-8
A	JP 10-1697 A (Kao Corporation), 06 January, 1998 (06.01.98), (Cited in the present application) (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C11D 1/62, C11D 3/37, C11D 3/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C11D 1/00 - 19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 342997 A2 (UNILEVER PLC) 23.11月.1989 (23.11.89), 要約, クレーム1-2, 2頁3-8行, 3頁25-39行, 3頁40-58行, 4頁38行- 5頁20行 (EXAMPLE 1), 6頁64行-7頁30行	1-8
Y	& JP 2-18499 A, クレーム1-2, 2頁左上欄3-11行, 4頁右上欄8行- 同右下欄3行, 4頁右下欄4行-5頁右上欄7行, 6頁左下欄5行-7頁左上 欄4行 (実施例1), 8頁右上欄1行-同右下欄9行	1-8
X	JP 9-169995 A (花王株式会社) 30.6月.1997 (30.06.97), 要約, クレーム5, 12, 3頁4欄[0011], 4頁5欄[0014], (本願において引用), (ファミリーなし)	1-8
Y		1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12.11.01	国際調査報告の発送日 20.11.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I.S.A./J.P.) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 典之 印 4V 9360 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	WO 91/00332 A (UNILEVER PLC) 10.1月.1991(10.01.91), 要約, クレーム1, 3-4, 1頁3-6行, 11頁9-36行, 19頁4行-20頁32行, & JP 4-504278 A, クレーム1, 3-4, 2頁右上欄3-8行, 5頁右上欄5-18行, 7頁右上欄16行-同右下欄19行, & EP 479826 A1	1-8
Y	EP 311343 A2 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 12.4月.1989(12.04.89), 要約, クレーム8-9, 4頁55-57行, & US 4985170 A, & GB 8723776 A	1-8
Y	US 4014808 A (TENNANT COMPANY) 29.3月.1977(29.03.77), 要約, クレーム, EXAMPLES 1-10, 12 & JP 50-22813 A, クレーム, 1頁右下欄10-13行, 実施例1-10, 12	1-8
Y	JP 10-195498 A (ライオン株式会社) 28.7月.1998(28.07.98), 要約, クレーム, 2頁1欄段落[0002], 3頁3欄段落[0013]-[0014], 4頁5欄段落[0024]-[0025], 4頁5-6欄段落[0027], 5-6頁段落[0032]-[0037], (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 98/42815 A1 (UNILEVER PLC) 1.10月.1998(01.10.98), 要約, クレーム, 9頁1-29行, EXAMPLES 1-10, & JP 2001-518101 A, 要約, クレーム, 10頁7行-11頁4行, 実施例 1-10, & US 5858939 A, & EP 970180 A1	1-8
Y	WO 00/22077 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 20.4月.2000(20.04.00), 要約, 20頁Ex. 20-23, & EP 1121407 A1	1-8
Y	WO 99/14308 A1 (BOGACKA IZBELLA) 25.3月.1999(25.03.99), 要約, 1頁2-12行, 4頁EXAMPLE 1, (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 7-233394 A (花王株式会社) 5.9月.1995(05.09.95), 要約, クレーム, 6頁[表1], (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-140491 A (花王株式会社) 25.5月.1999(25.05.99), 要約, クレーム4, 2頁1欄段落[0001], 3頁3欄段落[0014], 3頁4欄 段落[0019], 実施例1-3, (ファミリーなし)	1-8
PY	WO 01/42415 A1 (UNILEVER PLC) 14.6月.2001(14.06.01), 要約, クレーム12, 1頁7-15行, 19頁10-20頁末行, 21頁28-30行, 33頁11-30行, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2-145697 A (花王株式会社) 5.6月.1990(05.06.90), (本願において引用), (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-1697 A (花王株式会社) 6.1月.1998(06.01.98), (本願において引用), (ファミリーなし)	1-8